

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 1 月 8 日 (08.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/004037 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 8/02, 8/10, H01B 5/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007704
- (22) 国際出願日: 2003 年 6 月 18 日 (18.06.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-189447 2002 年 6 月 28 日 (28.06.2002) JP
特願2002-220867 2002 年 7 月 30 日 (30.07.2002) JP
特願2003-94089 2003 年 3 月 31 日 (31.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府 大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉村 研 (YOSHIMURA, Ken) [JP/JP]; 〒305-0005 茨城県 つくば市 天久保 2-13-10-205 Ibaraki (JP). 信田 浩志 (SHINODA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒305-0821 茨城県 つくば市 春日 2-40-1-315 Ibaraki (JP). 岩崎 克彦 (IWASAKI, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒305-0003 茨城県 つくば市 桜 2-5-1-B103 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 榎本 雅之, 外 (ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒541-8550 大阪府 大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
一 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYMERIC LAMINATES, PROCESSES FOR PRODUCING THE SAME, AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 高分子積層膜、その製造方法およびその用途

(57) Abstract: A laminated membrane consisting of a membrane (I) made of an aromatic polymer electrolyte having superstrong acid groups and a membrane (II) made of one member selected from the group consisting of perfluoroalkylsulfonic acid polymer electrolytes and non-superstrong acid polymer electrolytes; and a laminated membrane constituting of a membrane (III) made of a perfluoroalkylsulfonic acid polymer electrolyte and a membrane (IV) made of a non-superstrong acid polymer electrolyte. These laminated membranes are useful as electrolyte membranes excellent in power generation performance and mechanical strengths.

(57) 要約: 超強酸基含有芳香族高分子電解質からなる膜 (I) と、パーフルオロアルキルスルホン酸高分子電解質および非超強酸高分子電解質からなる群から選ばれる 1 種からなる膜 (II) とからなる積層膜およびパーフルオロアルキルスルホン酸高分子電解質からなる膜 (III) と、非超強酸高分子電解質からなる膜 (IV) とからなる積層膜に関する。本発明の積層膜は、発電性能に優れ、また機械的強度の点でも優れた電解質膜となる。

明 細 書

高分子積層膜、その製造方法およびその用途

5 技術分野

本発明は、電解質膜に関し、詳しくは高分子電解質の積層膜に関するものである。

背景技術

- 10 電解質膜は、一次電池、二次電池、あるいは固体高分子型燃料電池等の電気化学デバイスの隔膜として用いられている。例えば、側鎖に超強酸としてパーフルオロアルキルスルホン酸を有し、主鎖がパーフルオロアルキルである脂肪族高分子電解質膜が、燃料電池としての特性に優れることから従来主に使用されてきている。しかし、このような高分子膜は、燃料電池中でセルの面が受け
- 15 る圧力で変形してしまうという問題があり、機械的強度の向上が望まれていた。

- 近年、上記電解質膜に替わり得る安価な電解質膜の開発が活発化してきている。なかでも耐熱性に優れフィルム強度の高い芳香族ポリエーテルにスルホン酸基を導入した高分子電解質膜、すなわちスルホン酸基を有し主鎖が芳香族である芳香族高分子電解質膜が有望視されており、例えば、スルホン化ポリエーテルケトン(特表平11-502249号公報)、スルホン化ポリエーテルスルホン(特開平10-45913号公報、特開平10-21943号公報)等の高分子電解質膜が提案されている。

- しかしながら、これらの電解質膜を用いた燃料電池は、いずれも発電特性等の点で充分満足できるものではなく、電解質膜の改善が求められていた。

25

発明の開示

本発明者らは、従来の電解質膜の上記課題を解決すべく、鋭意研究を行った

結果、特定の高分子電解質からなる膜と他の高分子電解質からなる膜とを積層してなる積層膜が、その目的を達成し得、燃料電池のプロトン伝導膜等として優れた特性を示すことを見出すとともに、さらに種々の検討を加えて本発明を完成した。

- 5 すなわち本発明は、超強酸基含有芳香族高分子電解質からなる膜（I）と、パーフルオロアルキルスルホン酸高分子電解質および非超強酸高分子電解質からなる群から選ばれる 1 種からなる膜（II）、とからなる積層膜、およびパーフルオロアルキルスルホン酸高分子電解質からなる膜（III）と、非超強酸高分子電解質からなる膜（IV）、とからなる積層膜と提供する。
- 10 さらに本発明は上記両積層膜の製造方法およびその用途を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

- 15 本発明の積層膜の一つは、超強酸基含有芳香族高分子電解質からなる膜（I）と、パーフルオロアルキルスルホン酸高分子電解質および非超強酸高分子電解質からなる群から選ばれる 1 種からなる膜（II）、とからなる積層膜である。

本発明における非超強酸高分子電解質またはパーフルオロアルキルスルホン酸高分子電解質とは、イオン交換基を有しかつ超強酸基を含まない高分子電解

- 20 質であり、該電解質のイオン交換基として、例えば、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{POH}(\text{OH})$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 、 $-\text{Ph}(\text{OH})$ （Ph はフェニル基を表す）等の陽イオン交換基、
 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NRR}'$ 、 $-\text{NRR}'\text{R}''^+$ 、 $-\text{NH}_3^+$ 等（R：アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等を表す）等の陰イオン交換基等である。イオン交換基は、
25 その一部または全部が対イオンとの塩を形成していても良い。

非超強酸高分子電解質の例としては、例えば（A）主鎖が脂肪族炭化水素からなる高分子であり、スルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入された

- 形の高分子電解質；（B）主鎖の水素原子の一部がフッ素で置換された脂肪族炭化水素からなる高分子であり、スルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入された形の高分子電解質；（C）主鎖が芳香環を有する高分子であり、スルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入された形の高分子電解質；（D）
- 5 主鎖に実質的に炭素原子を含まないポリシロキサン、ポリホスファゼンなどの高分子であり、スルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入された形の高分子電解質；（E）（A）～（D）のスルホン酸基および／またはホスホン酸基導入前の高分子を構成する繰り返し単位から選ばれるいずれか2種以上の繰り返し単位からなる共重合体であり、スルホン酸基および／またはホスホン酸
- 10 基が導入された形の高分子電解質；（F）主鎖あるいは側鎖に窒素原子を含み、硫酸やリン酸等の酸性化合物がイオン結合により導入された形の高分子電解質等が挙げられる。

- 上記（A）の高分子電解質としては、例えば、ポリビニルスルホン酸、ポリ
- 15 スチレンスルホン酸、ポリ（ α -メチルスチレン）スルホン酸、等が挙げられる。

- また上記（B）の高分子電解質としては、炭化フッ素ビニルモノマーと炭化水素ビニルモノマーとの共重合によって作られた主鎖と、スルホン酸基を有する炭化水素側鎖とから構成されるスルホン酸型ポリスチレンーグラフトーエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（E T F E、例えば特開平9-102322号公報）が挙げられる。また上記（B）の高分子電解質膜として、炭化フッ素ビニルモノマーと炭化水素ビニルモノマーとの共重合体によって作られた膜に、 α ， β ， β -トリフルオロスチレンをグラフト重合させ、これにスルホン酸
- 20 基を導入して固体高分子電解質膜とした、スルホン酸型ポリ（トリフルオロスチレン）ーグラフトーE T F E膜（例えば、米国特許第4, 012, 303号及び米国特許第4, 605, 685号）等が挙げられる。
- 25

上記（C）の高分子電解質としては、主鎖が酸素原子等のヘテロ原子で中断されているものであってもよく、例えば、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリ（アリーレンエーテル）、ポリイミド、ポリ（（4-フェノキシベンゾイル）-1,4-フェニレン）、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニルキノキサレン等の単独重合体のそれぞれにスルホン酸基が導入されたもの、スルホアリール化ポリベンズイミダゾール、スルホアルキル化ポリベンズイミダゾール、ホスホアルキル化ポリベンズイミダゾール（例えば、特開平9-110982）、ホスホン化ポリ（フェニレンエーテル）（例えば、J. Appl. Polym. Sci., 18, 1969 (1974)）等が挙げられる。

10

また上記（D）の高分子電解質としては例えば、ポリホスファゼンにスルホン酸基が導入されたもの、Polymer Prep., 41, No. 1, 70 (2000) に記載の、ホスホン酸基を有するポリシロキサン等が挙げられる。

15

上記（E）の高分子電解質としては、ランダム共重合体にスルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入されたものでも、交互共重合体にスルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入されたものでも、ブロック共重合体にスルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入されたものでもよい。ランダム共重合体にスルホン酸基が導入されたものとしては、例えば、スルホン化ポリエーテルスルホン-ジヒドロキシビフェニル共重合体が挙げられる（例えば、特開平11-116679号公報。）

20

また上記（F）の高分子電解質としては例えば、特表平11-503262号公報に記載の、リン酸を含有せしめたポリベンズイミダゾール等が挙げられる。

25

上記（E）の高分子電解質に含まれるブロック共重合体において、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を持つブロックの具体例としては、例えば特

開 2 0 0 1 - 2 5 0 5 6 7 号公報に記載のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を持つブロックが挙げられる。

一方、パーフルオロアルキルスルホン酸高分子電解質の例としては、(B')

- 5 主鎖の全部の水素原子がフッ素で置換された脂肪族炭化水素からなる高分子であり、スルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入された形の高分子電解質が挙げられ、例えば、N a f i o n (デュポン社の登録商標、以下同様) に代表される側鎖にパーフルオロアルキルスルホン酸を有し、主鎖がパーフルオロアルキルである高分子がその例である。

10

本発明に使用されるパーフルオロアルキルスルホン酸高分子電解質または非超強酸高分子電解質 (以下、高分子電解質と称する場合がある) の重量平均分子量は、通常 1 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 0 程度であり、イオン交換基当量重量は、通常 5 0 0 ~ 5 0 0 0 g / モル程度である。

- 15 上記 (A) ~ (F) の非超強酸高分子電解質の中では (C) の主鎖が芳香環を有する高分子であり、スルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入された形の高分子電解質が好ましく用いられる。

本発明で用いられるパーフルオロアルキルスルホン酸高分子電解質からなる膜または非超強酸高分子電解質からなる膜 (以下、高分子電解質膜と書する場合がある) は、上記のような高分子電解質からなるものであるが、その製法としては、例えば溶媒キャスト法等を使用することができる。具体的には、上記のような高分子電解質の溶液を基材に塗布して製膜した後、溶媒を除去することにより、高分子電解質膜を製造し得る。

- 20 膜または非超強酸高分子電解質からなる膜 (以下、高分子電解質膜と書する場合がある) は、上記のような高分子電解質からなるものであるが、その製法としては、例えば溶媒キャスト法等を使用することができる。具体的には、上記のような高分子電解質の溶液を基材に塗布して製膜した後、溶媒を除去することにより、高分子電解質膜を製造し得る。
- 25 ここで、基材としては、溶媒への耐性があり、製膜後に膜が剥離できるものであれば特に制限はなく、通常ガラス板、PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルム、ステンレス板、ステンレスベルト、シリコンウエハ等が用いられる。

これらの基材は、必要に応じて、表面が離型処理、エンボス加工、つや消し加工が施されていてもよい。高分子電解質膜の厚みは、特に制限はないが10～300 μm が好ましい。実用に耐える膜の強度を得るには10 μm より厚い方が好ましく、膜抵抗の低減つまり発電性能の向上のためには300 μm より薄い方が好ましい。かかる膜厚は溶液濃度あるいは基板上への塗布厚により制御できる。

高分子電解質の溶液は、通常、上記高分子電解質を溶解可能であり、その後
に除去し得る溶媒を用いて調製される。係る溶媒としては、例えばN，N-ジ
10 メチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルー2-ピロ
リドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒、ジクロロメタン、
クロロホルム、1，2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン
等の塩素溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、エ
チレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテ
15 ル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエ
チルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好適に用いら
れる。これらは単独で用いることもできるが、必要に応じて2種以上の溶媒を
混合して用いることもできる。中でも、ジメチルアセトアミド、塩化メチレン・
メタノール混合溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドが、その
20 溶解性が高く好ましい。

塗布する方法としては、スプレー法を用いても良いが、バーコーター法やス
ピンコーター法を用いると均一な層ができるためこれらの方法が好ましく、特
にスピンコーターを使用すると均一な薄層を形成できるためにさらに好ましい。

本発明で用いられる超強酸基含有芳香族高分子電解質とは、超強酸基を有す
る芳香族高分子からなる電解質であり、超強酸基は芳香族高分子の側鎖にあつ

でも主鎖にあってもよい。

ここで芳香族高分子とは主鎖が主として芳香族環、例えばベンゼンなどの単環式芳香族環、ナフタレン、ビフェニルなどの多環式芳香族環、ピリジン基などの複素環式芳香族環、ベンズイミダゾールなどの多環複素環式芳香族環などで構成されている高分子のことを意味する。

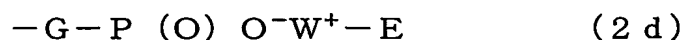
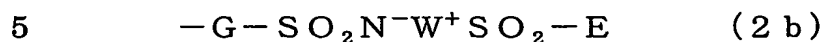
このような高分子としては主鎖が主として芳香族環で構成されているものであれば特に限定はなく、例えば、ポリフェニレンエーテル、ポリナフチレン、ポリフェニレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリベンズイミダゾール、ポリイミドなどの高分子が挙げられる。これらの中で好ましくはポリフェニレンエーテル、ポリフェニレン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリエーテルスルホンなどの高分子が挙げられる。

これらの高分子における芳香族環は、超強酸基の他に、置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、例えば、水酸基、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～6のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基、ベンジル基などの炭素数7～12のアラルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲンなどが挙げられる。置換基は複数有していても良く、その場合は、これらは異なってもよい。なかでもフッ素原子で置換されたものが好ましい。

超強酸基含有芳香族高分子電解質が側鎖に超強酸基を有する芳香族高分子の場合は、主鎖が上記のような芳香族高分子であり、側鎖に超強酸基を有するものである。ここで超強酸基とは、100%硫酸よりも実質的に強い酸を意味す

る。

このような超強酸基としては、例えば下記一般式 (2 a) ~ (2 d) で示される基が挙げられる。



(式中、Gは一部または全部の水素がフッ素置換されたアルキレン基、一部または全部の水素がフッ素で置換されたアラルキレン基、または一部または全部の水素がフッ素で置換されたアリーレン基を表わし、 W^+ は陽イオンを表し、Eは一部または全部の水素がフッ素で置換されたアルキル基、一部または全部の水素のフッ素で置換されたアラルキル基、または一部または全部の水素がフッ素で置換されたアリール基を表わす。)

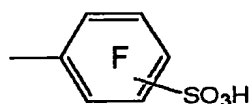
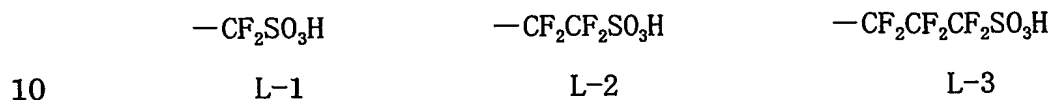
15 ここで、 W^+ の代表例としては、例えば水素イオン、ナトリウムイオン、リチウムイオン等のアルカリ金属イオン等が挙げられる。燃料電池用に使用する場合には水素イオンであることが好ましい。

またGにおけるアルキレン基は、通常炭素数1~6程度、アラルキレン基は、通常炭素数7~12の程度、アリーレン基は、通常炭素数6~10程度である。
20 なかでもGは、水素の全部がフッ素で置換されたアルキレン基、水素の全部がフッ素置換されたアラルキレン基、または水素の全部がフッ素置換されたアリーレン基であることが好ましい。Gの好ましい例としては、例えばジフルオロメチレン基、テトラフルオロエチレン基、ヘキサフルオロプロピレン基、ヘキサフルオロベンジレン基、テトラフルオロフェニレン基、ヘキサフルオロナフチレン基などが挙げられる。
25

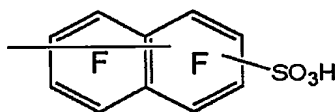
Eにおけるアルキル基は、通常炭素数1~6程度、アラルキル基は、通常炭素数7~12程度、アリール基は、通常炭素数6~10程度である。なかでも

Eは、水素の全部がフッ素で置換されたアルキル基、水素の全部がフッ素置換されたアラルキル基、または水素の全部がフッ素置換されたアリール基であることが好ましい。Eの好ましい例としては、例えばトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ヘプタフルオロベンジル基、ペンタフルオロフェニル基、ヘプタフルオロナフチル基などが挙げられる。

上記(2a)の超強酸基の好ましい例としては、例えば下記L-1～L-5で示される基が挙げられる。



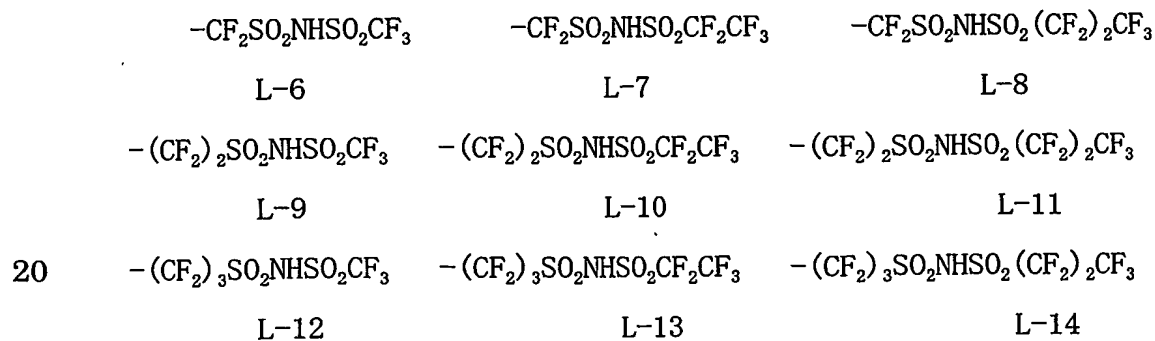
L-4

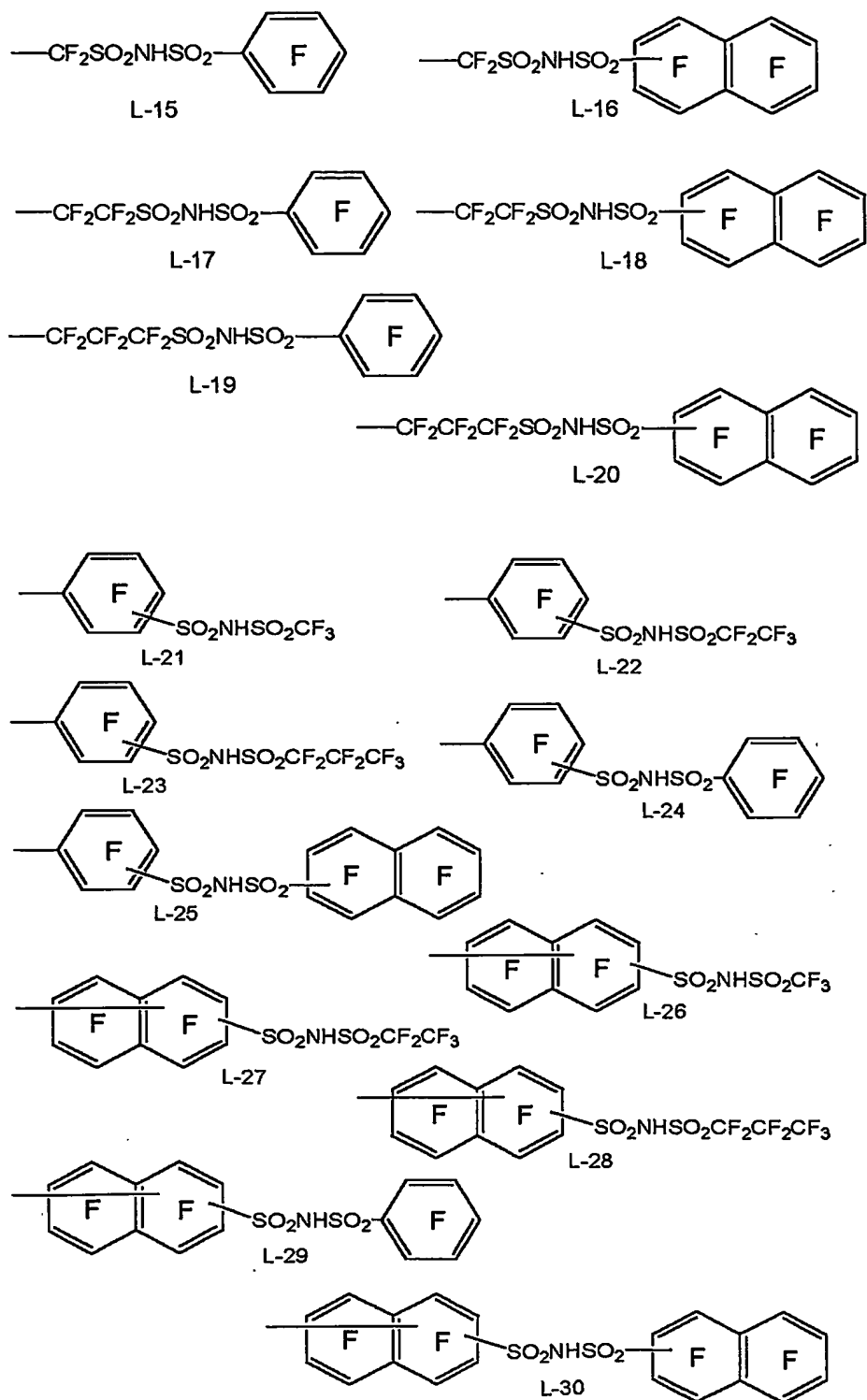


L-5

また上記(2b)の超強酸基の好ましい例としては、例えば下記L-6～L-

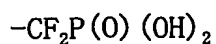
15 30で示される基が挙げられる。



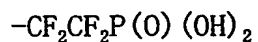


5 また上記（2c）の超強酸基の好ましい例としては、例えば下記L-31～L

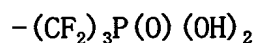
- 3 5 で示される基が挙げられる。



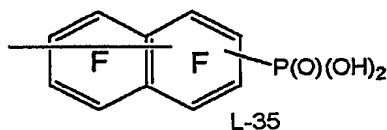
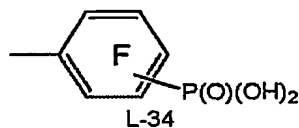
L-31



L-32



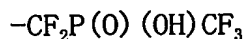
L-33



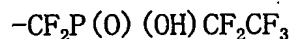
5

また上記 (2 d) の超強酸基の好ましい例としては、例えば下記 L-3 6 ~ L

- 6 0 で示される基が挙げられる。



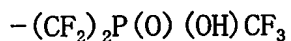
L-36



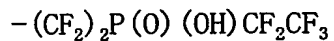
L-37



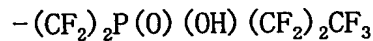
L-38



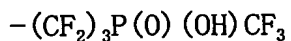
L-39



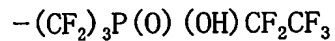
L-40



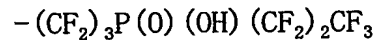
L-41



L-42

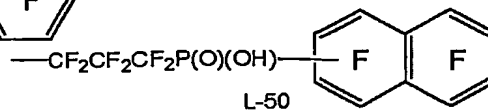
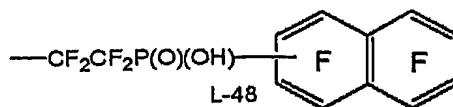
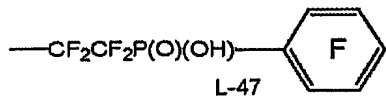
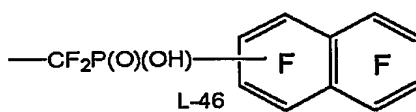
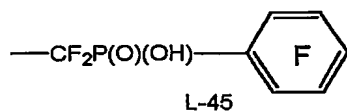


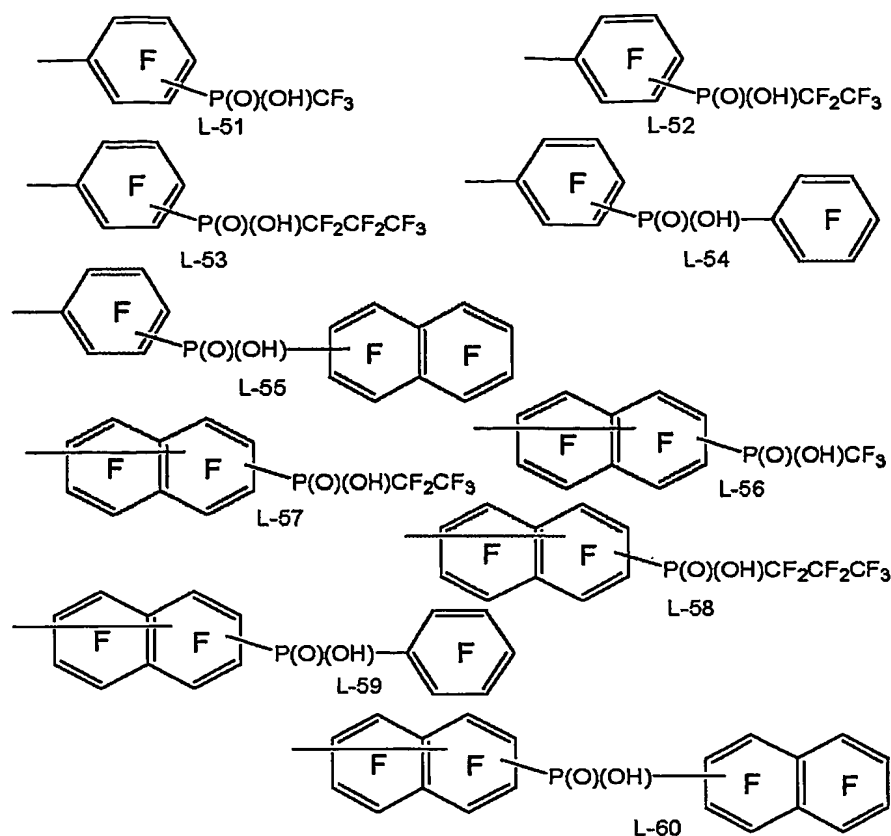
L-43



L-44

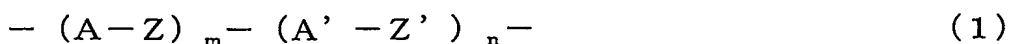
15





上記のようなL-1～L-60のなかでは、L-1～L-30が好ましく使用される。

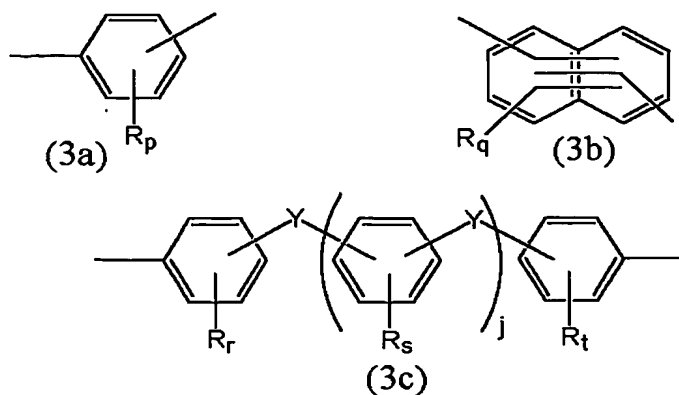
- 5 側鎖に上記のような超強酸基を有する芳香族高分子の例としては、例えば下記一般式(1)で表される構造を含む高分子が挙げられる。



(式中、Aは2価の芳香族基を、A'は超強酸基が置換している2価の芳香族基を表す。Z、Z'はそれぞれ独立に直接結合または2価の基を表す。m、nは繰返し単位の数を表し、nは10～100000の範囲であり、n個ずつある繰返し単位は同じであっても異なってもよく、mは0～100000の範囲でありm個ずつある繰返し単位は同じであっても異なってもよい。)

ここで、Aは、2価の芳香族基を表し、その例としては、例えば下記式(3

a) ~ (3 c) より選ばれる 2 価の芳香族基が挙げられる。



(式中、Rは、水酸基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～12のアラルキル基、アリール基、ハロゲンを表す。p、r、s、tはそれぞれ独立に0～4の、qは0～6の数を表わし、Rが複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。jは0または1の数を表わす。Yは直接結合または2価の基を表し、Yが複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。)

10

Rにおける炭素数1～6のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が、炭素数1～6のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等が、炭素数7～12のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、トリイル基等が、アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が、ハロゲンとしては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

15

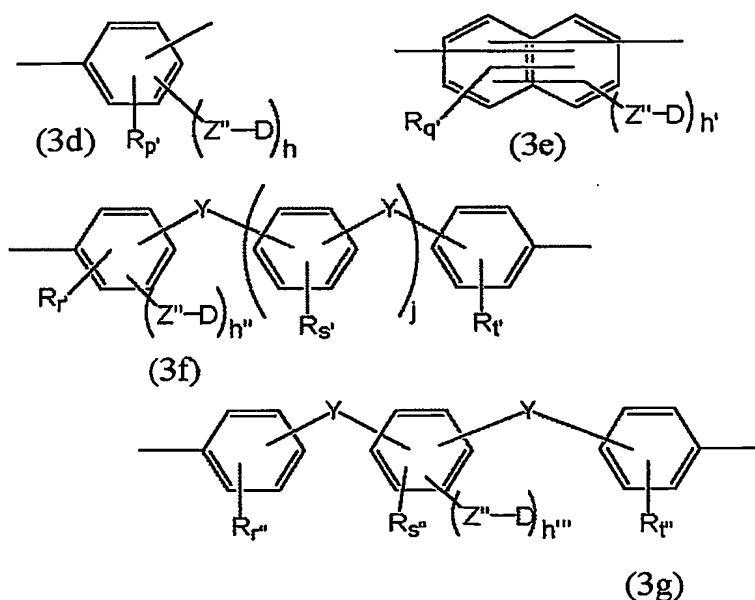
またYは、直接結合または2価の基を表わすが、Yとして具体的には、例えば、直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、炭素数1～20のアルキレン基、炭素数1～20のアルキレンジオキシ基等が挙げられる。好ましくは、直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数1～10のアルキレンジオキシ基等である。Yが複数ある場合は、これ

20

らは同一であっても異なってもよい。ここで、炭素数1～20のアルキレン基としては例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。炭素数1～20のアルキレンジオキシ基としては例えばメチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基などが挙げられる。

5

また式(1)におけるA'は超強酸基が置換している2価の芳香族基を表し、その代表例としては、例えば下記式(3d)～(3g)より選ばれる2価の芳香族基が挙げられる。



10

(式中、Rは、水酸基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～12のアラルキル基、アリール基又はハロゲンを表す。Z''およびYは互いに独立に直接結合または2価の基を表わし、Z''が複数ある場合は、それらは同一でも異なってもよく、Yが複数ある場合は、それらは同一でも異なってもよい。Dは、超強酸基を表し、Dが複数ある場合は、それらは同一でも異なってもよい。h、h'、h'''はそれぞれ独立に1～4の、h'は1～6の、 $(p' + h)$ 、 $(r' + h'')$ 、 $(s' + h''')$ はそれぞれ独立に1～4の、s'、t'、r''、t''はそれぞれ独立に0～4の、 $(q'$

15

+h') は1～6の数を表わし、Rが複数ある場合は、これらは同一でも異な
っていてもよい。jは0または1の数を表わす。)

- ここで、R、Yは、前記Aにおいて記載したとおりである。Dは、超強酸基
- 5 を表し、かかる超強酸基としては、例えば前記(2a)～(2d)から選ばれ
る超強酸基が挙げられる。またZ''は、直接結合または2価の基を表すが、Z
''として具体的には、例えば、直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$
一、炭素数1～20程度のアルキレン基、または炭素数1～20程度のアルキ
レンジオキシ基等のYと同様な2価の基のほかに、フッ素で置換されている炭
- 10 素数1～20程度のアルキレン基、フッ素で置換されている炭素数1～20程
度のアルキレンジオキシ基、フッ素で置換されていることもある炭素数6～1
2程度のアリーレン基、フッ素で置換されていることもある炭素数6～12程
度のアリーレンオキシ基、フッ素で置換されていることもある炭素数1～20
程度のアルキレンオキシ基等が挙げられる。
- 15 好ましくは、直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、炭素数1～10のアル
キレン基、炭素数1～10のアルキレンジオキシ基、フッ素で置換されている
炭素数1～10のアルキレン基、フッ素で置換されている炭素数1～10のア
ルキレンジオキシ基、フッ素で置換されていることもある炭素数6～10のア
リーレン基、フッ素で置換されていることもある炭素数6～10のアリーレン
- 20 オキシ基、フッ素で置換されていることもある炭素数1～10のアルキレンオ
キシ基が挙げられる。

- ここで、炭素数1～20のアルキレン基としては例えばメチレン基、エチレ
ン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。炭素数1～20のアルキレ
ンジオキシ基としては例えばメチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基等が挙
げられる。フッ素で置換されている炭素数1～20程度のアルキレン基として
- 25 は例えば、ジフルオロメチレン基、テトラフルオロエチレン基、ヘキサフルオ

ロプロピレン基、オクラフルオロブチレン基が挙げられる。フッ素で置換されている炭素数 1～20 のアルキレンジオキシ基としては 2, 2, 3, 3-テトラフルオロブチレンジオキシ基、2, 2-ビス（トリフルオロメチル）プロピレンジオキシ基等が挙げられる。フッ素で置換されていることもある炭素数 6

5 ～12 程度のアリーレン基としては例えばフェニレン基、テトラフルオロフェニレン基等が挙げられる。フッ素で置換されていることもある炭素数 6～12 程度のアリーレンオキシ基としては例えばフェニレンオキシ基、テトラフルオロフェニレンオキシ基等が挙げられる。フッ素で置換されていることもある炭素数 1～20 程度のア

10 ルキレンオキシ基としては、例えば、メチレンオキシ基、ジフルオロメチレンオキシ基、エチレンオキシ基、テトラフルオロエチレンオキシ基等が挙げられる。

また式（1）における Z、Z' は、それぞれ独立に直接結合または 2 価の基を表わすが、Z、Z' としては、例えば前記 Y と同様な 2 価の基が挙げられる。

15 m、n は繰返し単位の数を表し、n は通常 10～100000 の範囲であり、n 個ずつある繰返し単位は同じであっても異なってもよい。m は通常 0～100000 の範囲であり、m 個ずつある繰返し単位は同じであっても異なってもよい。好ましくは n が 15 以上、より好ましくは 20 以上である。また n は 50000 以下が好ましく、10000 以下がより好ましい。m は 50000 以下が好ましく、特に

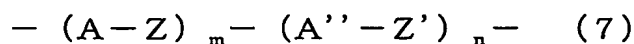
20 好ましくは 10000 以下である。n 個ずつある繰返し単位と m 個ずつある繰返し単位は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体、マルチブロック共重合体、またはグラフト共重合体のいずれの結合様式であってもよい。

側鎖に超強酸基を有する芳香族高分子の分子量は、数平均分子量で通常 5000～500000、好ましくは 10000～300000 の範囲、特に好ましくは 15000～100000

25 である。

上記のような側鎖に超強酸基を有する芳香族高分子は、例えば、下記一般式

(7) で表される芳香族高分子と



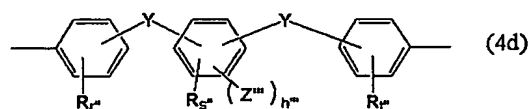
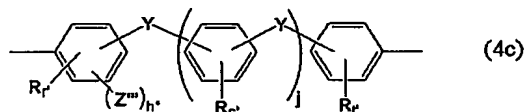
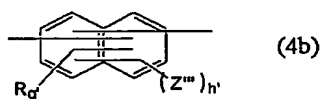
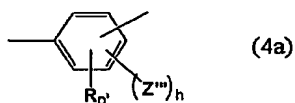
下記一般式 (8)



5 を反応させることにより得ることができる。

なお、式 (7) 中、A、Z、Z'、m、n は前記と同じ意味を有し、A'' は前記 A' に置換している超強酸基を水素原子で置き換えた 2 価の芳香族基を表す。A'' の例としては下記一般式 (4a) ~ (4d) から選ばれる基が例示できる。

10



(上記式中、R、Y、p'、q'、r'、s'、t'、r''、s''、t''、h、h'、h''、h'''、j は前述と同じ意味を表わし、Z''' は、官能基を表わす。)

15 ここで、官能基としてはハロゲン、水酸基、ニトロ基、アミノ基、カルボン酸基、カルボン酸ハライド基、スルホン酸基、スルホン酸ハライド基、アルキレンハライド基、ヒドロキシアルキレン、アリル基等が挙げられ、好ましくはハロゲン、水酸基であり、特に好ましくはハロゲンである。ハロゲンとしてはクロロ、ブロモ、ヨードが好ましい。

20

式(8)中、Dは、前記と同じ意味を有し、Eは反応により芳香環と超強酸基を結合する直接結合または2価の基となりうる基を表す。

上記の方法としては特に制限を受けることはないが例えば、Eがハロゲン、
5 Z'''がハロゲンである組み合わせを金属存在下において反応させて、直接結合を形成する方法などが挙げられる。ハロゲンとしてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、好ましくは塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。この反応は通常、溶媒を用いない状態でも行うことは可能であるが、適当な溶媒中で行うことが好ましい。溶媒としては、炭化水素溶媒、エーテル溶媒、ケトン溶媒、アミド溶媒、スルホン溶媒、スルホキシド溶媒などを用いることができる。テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N,
10 N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン等が好ましく用いられる。金属としては銅、ナトリウム、リチウム、カリウム、亜鉛、鉄、クロム、ニッケル、
15 マグネシウムなどが挙げられ、好ましくは銅、亜鉛またはナトリウムである。用いる金属の量はハロゲン化アルキルおよび/またはハロゲン化アリーの合計の1/2当量以上が用いられる。反応温度は約-10℃~約250℃が好ましく、より好ましくは約0℃~約200℃である。

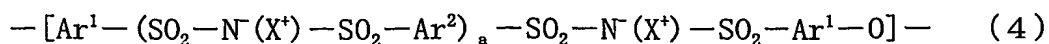
20 なお一般式(7)で表わされる高分子で、例えばZ'''を有する芳香族高分子は、例えば、芳香族高分子に、高分子反応でZ'''を導入する方法等で得ることができる。

この方法としては例えば、N-ブロモスクシンイミドを作用させて臭素を導入する方法、塩素ガス、臭素、ヨウ素などを直接作用させてハロゲンを導入する
25 方法、三臭化リンを用いて水酸基を臭素に変換する方法、塩化チオニルを用いて水酸基を塩素に変換する方法などが挙げられる。(マクマリー有機化学(上)、291~296ページ、東京化学同人、1992年)

ここで、高分子反応により、Z''' が導入される芳香族高分子としては、前述のように主鎖が主として芳香族環で構成されているものであれば特に限定はなく、例えば、ポリフェニレンエーテル、ポリナフチレン、ポリフェニレン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリベンズイミダゾールなどの高分子が挙げられる。この中でも特にポリフェニレンエーテル、ポリナフチレン、ポリフェニレン、ポリエーテルスルホン高分子が好ましく使用される。これらの高分子は任意の2種類以上の高分子からなる、ブロック共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体、マルチブロック共重合体、またはグラフト共重合体などの共重合体であってもよい。

これらの高分子はAldrich社、住友化学工業株式会社などのメーカーなどから入手することができる。例えば、住友化学工業株式会社からはスミカ
 エクセル PES 3600P、PES 4100P、PES 4800P、PES 5200P、PES 5003P（いずれも住友化学工業株式会社の登録商標、以下同様）の商品名で市販されているポリエーテルスルホン類を入手することができる。

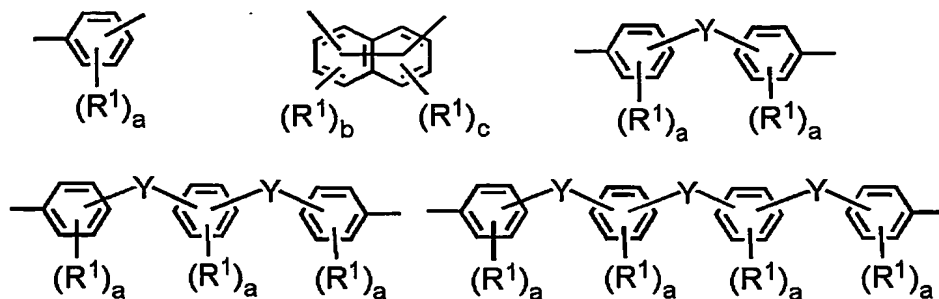
超強酸基含有芳香族高分子電解質が主鎖に超強酸基を有する芳香族高分子の場合は、主鎖が前記のような芳香族高分子であり、さらに主鎖に超強酸基を有するものである。主鎖中に超強酸基を有する芳香族高分子としては下記式(4)



(式中、Ar¹、Ar²は、それぞれ独立に置換基を有していても良い2価の芳香族基を表し、aは、0～3の整数を、X⁺は、水素イオン、アルカリ金属イオン及びアンモニウムから選ばれるイオンを表す。)

で示される重合単位を有する高分子が例示できる。

式(4)における Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ独立に置換基を有していても良い2価の芳香族基を表わすが、置換基を有していても良い2価の芳香族基としては、例えば次の基が挙げられる。



- (式中、 R^1 は、炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～10の炭化水素オキシ基、アセチル基、ベンゾイル基、ニトリル基、スルホン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基またはハロゲン原子を表し、 a は0～4の整数であり、 b 、 c は0～4の整数であり、 b と c の合計は0～6となる整数である。 R^1 が複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。 Y は、直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、または $-C(R^3)_2-$ を表わす。 R^3 は水素原子、炭素数1～10の炭化水素基または炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基を表し、2個の R^3 は同一でも異なっても良く、環を形成していても良い。 Y が複数ある場合は、これらは同一であっても異なってもよい。)
- 10
- 15

ここで、炭素数1～10の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。炭素数1～10の炭化水素オキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素が挙げられる。

20

また、 R^3 の炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基としてはトリフルオロメチル基等が挙げられる。2個の R^3 で環を形成しているものとして、例えばシクロヘキサン環、フルオレン環等が挙げられる。

ジスルホニルイミド基のイオン解離度は隣接する芳香族基、 Ar^1 、 Ar^2 の置換基によって変化し、置換基の電子吸引力が高いほどイオン解離度が高くなる。従って、 Ar^1 、 Ar^2 としては電子吸引力の高い置換基で置換されているもの、例えばハロゲン原子が置換されているものが好ましく、フッ素原子が置換されているものがより好ましい。中でも Ar^1 、 Ar^2 が、テトラフルオロフェニレンである場合には、ジスルホニルイミド基のイオン解離度が高いことからとりわけ好ましい。

また X^+ としては、水素イオン、アルカリ金属イオン及びアンモニウムイオンが挙げられるが、積層膜を燃料電池に用いる場合、 X^+ は水素イオンであることが望ましい。

主鎖に超強酸基を有する芳香族高分子は、通常、式(4)で表される重合単位とこれ以外の重合単位とを有するものであり、交互共重合体であっても、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であっても良い。

ここで、式(4)示される重合単位以外の好ましい重合単位としては、例えば下記式(5)で示される重合単位等挙げられる。さらに式(5)の重合単位の他にこれとは異なる重合単位を有していても良く、そのような重合単位としては、特に限定はないが、例えば下式(6)で示される重合単位等が挙げられる。

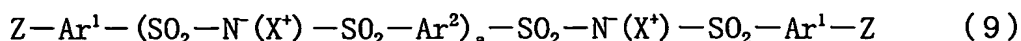


(式中、 Ar^3 、 Ar^4 は、それぞれ独立に置換基を有していても良い2価の芳香族基を表す。)

ここで、置換基を有していても良い2価の芳香族基としては、例えば前記と同じものが挙げられる。

上記式(4)及び(5)で示される重合単位を有する高分子は、例えば下式(9)で示される化合物、(10)で示される芳香族ジオール等を原料として、これ

らを重合させることにより製造し得る。



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 a 及び X^+ は、前記と同じ意味を表し、 Z は、ハロゲン

5 原子またはニトロ基を表す。)

ここで、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素等が挙げられる。好ましくは、フッ素、塩素が挙げられ、より好ましくは、フッ素である。

- 10 また芳香族ジオール (10) の代表例としては、例えばヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、2-メチルヒドロキノン、2, 6-ジメチルヒドロキノン、2-メトキシヒドロキノン、2-フェニルヒドロキノン、2, 6-ジフェニルヒドロキノン、2-スルホヒドロキノン、2, 6-ジスルホヒドロキノン、2-メチルレゾルシノール、2, 4-ジメチルレゾルシノール、2-フェニルレゾルシノール、2, 4-ジフェニルレゾルシノール、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、6, 7-ジヒドロキシ-2-ナフタレンスルホン酸、2, 7-ジヒドロキシナフタレン-3, 6-ジスルホン酸、4, 5-ジヒドロキシナフタレン-2, 7-ジスルホン酸、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジスルホビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジフェニルビフェニル、2, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフル
- 20
- 25

オロプロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)

- 5 スルフィド、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジスルホジフェニルスルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、これらのアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩)等が挙げられる。これらは2種以上使用する
- 10 することもできる。

中でもハイドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジフェニルビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、これらのアルカリ金属塩等が反応性が高く、好ましく用いられる。

15

もう一方の原料である式(9)で示される化合物は、次のようにして製造できる。

- a = 0のものは、例えば、対応するスルホニルクロリド化合物である $Z-Ar^1-SO_2Cl$ と、スルホンアミド化合物である $Z-Ar^1-SO_2NH_2$ とを反応させること
- 20 により容易に製造することができる。通常、系内のpH値を7~8に調整しながら2倍当量以上の塩基を添加し、溶媒中で反応させる。

- 溶媒としては、例えば、アセトン、2-ブタノン、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、アセトニトリル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、これら2種以上の混合物等が用いられ
- 25 る。塩基としては、水素化ナトリウム、水素化リチウム、トリエチルアミン、ピリジン、ジメチルアミノピリジン等が用いられる。反応温度は約0℃~約150℃程度が好ましく、より好ましくは約20℃~約80℃程度である。反応

時間は、通常約 1 時間～約 20 時間程度である。

なお、ここで用いられるスルホンアミド化合物は、例えば対応するスルホニ
クロリド化合物である $Z-Ar^1-SO_2Cl$ を溶媒中、2 倍当量以上の塩基存在下
で、アンモニアまたは塩化アンモニウム等と反応させることにより製造するこ
とができる。

また式(10)で表される化合物のうちで $m=1$ のものは、例えば、スルホン
アミド化合物である $Z-Ar^1-SO_2NH_2$ と対応するビススルホニクロリド化合物
である $ClSO_2-Ar^2-SO_2Cl$ との反応、またはスルホニクロリド化合物である
10 $Z-Ar^1-SO_2Cl$ と対応するビススルホンアミド化合物である $NH_2SO_2-Ar^2-SO_2$
 NH_2 との反応により容易に製造することができる。反応は、例えば $m=0$ の場合
と同様な条件で実施される。ここで用いられるビススルホンアミド化合物もま
た、対応するビススルホニクロリド化合物をアンモニアまたは塩化アンモニ
ウム等と反応させることにより製造することができる。

15

また式(10)で表される化合物のうちで a が 2 及び 3 のものは、例えば、ビ
ススルホニクロリド化合物およびビススルホンアミド化合物と、スルホニ
クロリド化合物またはスルホンアミド化合物との 3 元系で反応させることによ
り製造することができる。オリゴマーの鎖長はこれらのモル比率で制御できる
20 が、鎖長に分布が生じ、化合物(10)の段階での精製が困難である場合が多く、
最終的なポリマーの分子量を上げることが難しい場合があるので、 $a=0$ また
は $a=1$ の化合物(3)を用いることが好ましい。

化合物(10)の製造に用いるスルホニクロリド化合物の代表例としては、
25 例えば 4-フルオロベンゼンスルホニクロリド、3-フルオロベンゼンスル
ホニクロリド、2-フルオロベンゼンスルホニクロリド、ジフルオロベン
ゼンスルホニクロリド、トリフルオロベンゼンスルホニクロリド、テトラ

フルオロベンゼンスルホニルクロリド、ペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド、4-クロロベンゼンスルホニルクロリド、3-クロロベンゼンスルホニルクロリド、2-クロロベンゼンスルホニルクロリド、ジクロロベンゼンスルホニルクロリド、トリクロロベンゼンスルホニルクロリド、4-ブロモベンゼンスルホニルクロリド、3-ブロモベンゼンスルホニルクロリド、2-ブロモベンゼンスルホニルクロリド、ジブロモベンゼンスルホニルクロリド、4-ニトロベンゼンスルホニルクロリド、3-ニトロベンゼンスルホニルクロリド等が挙げられる。これらは2種以上使用することもできる。また、これらのスルホニルクロリド化合物の代わりにスルホニルフルオリド化合物を用いてもよい。

化合物(10)の製造に用いるビススルホニルクロリド化合物の代表例としては、例えば1, 4-ベンゼンジスルホニルクロリド、1, 3-ベンゼンジスルホニルクロリド、1, 2-ベンゼンジスルホニルクロリド、4, 4'-ビフェニルジスルホニルクロリド、ナフタレンジスルホニルクロリド等が挙げられる。これらは2種以上使用することもできる。また、これらのビススルホニルクロリド化合物の代わりにビススルホニルフルオリド化合物を用いてもよい。

上記のような式(9)で示される化合物、式(10)で示される芳香族ジオール等を原料として、それらを重合させる方法としては、特に限定はないが、例えばアルカリの共存下に、①前記式(9)で示される化合物と前記式(10)で示される芳香族ジオールとを反応させる方法、②前記式(9)で示される化合物と前記式(10)で示される芳香族ジオールと下式(11)で示される化合物を反応させる方法、③前記式(9)で示される化合物と前記式(10)で示される芳香族ジオールとを反応させた後、下式(12)で示される水酸基を有する化合物を反応させる方法、④前記式(9)で示される化合物と前記式(10)で示される芳香族ジオールとを反応させた後、下式(13)で示される化合物を反応させる方法、

⑤前記式(9)で示される化合物と前記式(10)で示される芳香族ジオールとを反応させた後、下式(11)で示される化合物及び下式(12)で示される水酸基を有する化合物を反応させる方法、⑥前記式(9)で示される化合物と前記式(10)で示される芳香族ジオールとを反応させた後、前記式(10)で示される芳香族ジオール及び下式(13)で示される化合物を反応させる方法等が挙げられる。



10 (式中、 Ar^4 は、前記と同じ意味を表し、 Ar^5 、 Ar^6 は、それぞれ独立に置換基を有していても良い2価の芳香族基を、 W は、ハロゲン原子またはニトロ基を、 k は1～5000の数を表わす。)

ここで、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素等が挙げられる。

15 式(11)で示される化合物の代表例としては、例えば4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、2,4-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジブromobenzenefenon、3,4'-ジニトロベンゾフェノン、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン、4,4'-ジフルオロ-3,3'-ジスルホジフェニルスルホン、4,4'-ジフルオロ-3,3'-ジスルホジフェニルスルホン二カリウム塩、4,4'-ジフルオロ-3,3'-ジスルホジフェニルスルホン二ナトリウム塩、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、4,4'-ジクロロ-3,3'-ジスルホジフェニルスルホン、4,4'-ジクロロ-3,3'-ジスルホジフェニルスルホン二カリウム塩、4,4'-ジクロロ-3,3'-ジスルホジフェニルスルホン二ナトリウム塩、4,4'-ジブromodiphenylsulfone、4,4'-ジニトロジフェニルスルホン、2,6-ジフルオロベンゾニトリル、2,6-ジクロロベンゾニトリル、ヘキサフルオロベンゼン、デカフルオロビフェニル、オクタフルオロ

ナフタレン等が挙げられる。

これらは2種以上使用することもできる。

中でも4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、デカフルオロビフェニル等が好ましく用いられる。

式(12)で示される水酸基を有する化合物における Ar^5 としては、例えば前記と同じ置換基を有していても良い2価の芳香族基が挙げられる。 Ar^5 は、 Ar^3 、 Ar^4 等と同一であっても異なっても良い。かかる水酸基を有する化合物(12)としては、特に限定はないが、例えば末端に水酸基を有するポリフェニレンエーテル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド等の芳香族高分子が挙げられる。これらは2種以上使用することもできる。

また式(13)で示される化合物における Ar^6 としては、例えば前記と同じ置換基を有していても良い2価の芳香族基が挙げられる。 Ar^6 は、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 等と同一であっても異なっても良い。かかる化合物(13)としては、特に限定はないが、例えば末端にハロゲンまたはニトロ基を有するポリフェニレンエーテル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド等の芳香族高分子が挙げられる。これらは2種以上使用することもできる。

上記の化合物(12)及び(13)の数平均分子量は2000~500000が好ましく、より好ましくは5000~200000であり、さらに好ましくは、8000~100000である。数平均分子量が2000より小さいとブロック共重合体のフィルム強度や耐熱性が低下する場合があります、数平均分子量が500000より大きいと溶解性が低下する場合があります。

重合反応は、アルカリの共存下を実施する公知の方法に準拠して実施し得る。

アルカリとしては、重合活性を有する公知のものが使用できる。好ましくはアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩などが使用される。中でも炭酸カリウムが好適に用いられる。

また重合反応は、溶媒を用いない熔融状態でも行うことは可能であるが、溶媒中で行うことが好ましい。溶媒としては、芳香族炭化水素溶媒、エーテル溶媒、ケトン溶媒、アミド溶媒、スルホン溶媒、スルホキシド溶媒などを用いることが出来るが、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、ジフェニルスルホン等が好ましく用いられる。

- 10 重合反応の反応温度は、通常約20℃～約300℃、好ましくは約50℃～約200℃である。

- 15 本発明のもう一つの積層膜は、パーフルオロアルキルスルホン酸高分子電解質からなる膜（III）と、非超強酸高分子電解質からなる膜（IV）、とからなる積層膜である。用いられるパーフルオロアルキルスルホン酸高分子電解質および非超強酸高分子電解質は前記と同じである。

- 20 上述した超強酸基含有芳香族高分子電解質からなる膜（I）を製膜することにより、超強酸基含有芳香族高分子電解質からなる膜（I）を製造し得る。その製法としては、例えば溶媒キャスト法等を使用することができる。具体的には、超強酸基を有する芳香族高分子の溶液を基材に塗布して製膜した後、溶媒を除去する方法、例えば、前記高分子電解質膜で示したと同様な方法が挙げられる。

- 25 本発明の積層膜は、上記のような超強酸基含有芳香族高分子電解質からなる膜（I）と高分子電解質膜（II）とを積層、またはパーフルオロアルキルスルホン酸高分子電解質からなる膜（III）と、非超強酸高分子電解質からな

る膜（I V）とを積層してなる。

その方法としては、例えば膜（I）と膜（I I）とを接合させる方法、膜（I I）に超強酸基を有する芳香族高分子の溶液を塗布して乾燥する方法、膜（I I）に高分子電解質の溶液を塗布して乾燥する方法、膜（I I）を超強酸基を
5 有する芳香族高分子の溶液に浸漬し乾燥させる方法、膜（I）を高分子電解質の溶液に浸漬し乾燥させる方法等があげられる。

これらの中では、膜（I I）に高分子電解質の溶液を塗布して乾燥する方法が好ましく用いられる。塗布して乾燥する方法としては、前記溶媒キャスト法が好ましく用いられる。

10

また本発明の積層膜が、上記のようなパーフルオロアルキルスルホン酸高分子電解質からなる膜（I I I）と、非超強酸高分子電解質からなる膜（I V）、とからなる積層膜の場合、その製造方法としては、例えば膜（I I I）と膜（I V）とを接合させる方法、膜（I I I）に非超強酸高分子電解質の溶液を塗布
15 して乾燥する方法、膜（I V）にパーフルオロアルキルスルホン酸高分子電解質の溶液を塗布して乾燥する方法、膜（I I I）を非超強酸高分子電解質の溶液に浸漬し乾燥させる方法、膜（I V）をパーフルオロアルキルスルホン酸高分子電解質の溶液に浸漬し乾燥させる方法等があげられる。

これらの中では、膜（I V）にパーフルオロアルキルスルホン酸高分子電解質の溶液を塗布して乾燥する方法が好ましく用いられる。塗布して乾燥する方法としては、前記溶媒キャスト法が好ましく用いられる。
20

この方法においてはパーフルオロアルキルスルホン酸高分子の溶液の溶媒として、塩化メチレン、クロロホルム、1，2-ジクロロエタンなどのハロゲン溶媒が含まれていると膜（I I I）と膜（I V）の接合性が高まるために好ましい。
25 更に好ましくは塩化メチレン／アルコール／水混合溶媒である。ハロゲン溶媒の含有量としては溶媒全量に対して1 w t %以上であることが好ましい。

なお、上述した高分子電解質、超強酸基を有する芳香族高分子、またはパーフルオロアルキルスルホン酸高分子電解質を含む溶液には、必要に応じ、高分子に使用される可塑剤、安定剤、離型剤、保水剤等の添加剤を添加して使用してもよい。また、上記膜（I）から（IV）はその機械的強度向上等の目的で
5 任意の多孔膜と複合化して用いることもできる。さらに、これら膜の機械的強度の向上などを目的として、電子線・放射線などを照射して架橋する方法が知られており、膜（I）から膜（IV）、およびこれらの積層膜に対してこの方法を使用してもよい。

上記の積層方法を任意に組み合わせることによって三層以上積層させることもできる。具体的には（I）と（II）の層が交互に三層以上積層された膜、
10 2種類以上の（I）を積層させた層と（II）の層からなる積層膜、2種類以上の（II）を積層させた層と（I）の層からなる積層膜、2種類以上の（I）の層と2種類以上の（II）の層からなる積層膜、およびこれらを組み合わせた積層膜などが挙げられる。

また（III）と（IV）の層が交互に三層以上積層された膜、2種類以上の（III）を積層させた層と（IV）の層からなる積層膜、2種類以上の（IV）を積層させた層と（III）の層からなる積層膜、2種類以上の（III）の層と2種類以上の（IV）の層からなる積層膜、およびこれらを組み合わせた積層膜などが挙げられる。
15

20 本発明の積層膜を燃料電池用の電解質膜として使用する場合には、発電性能を向上させる観点から、膜（I）が少なくとも片面において表層となっていることが好ましく、両面において表層となっていることがさらに好ましい。

本発明の積層膜において、膜（I）の積層量は、全体の積層膜の重量に対して通常0.1wt%～50wt%であり、好ましくは0.2wt%～40wt%
25 であり、特に好ましくは0.3wt%～30wt%である。

次に本発明の燃料電池について説明する。

本発明の燃料電池は、積層膜の両面に、集電体として、触媒が固定された電極材料を接合することにより製造することができる。

電極材料としては公知の材料を用いることができるが、多孔質性のカーボン
5 織布、カーボン不織布またはカーボンペーパーが、原料ガスを触媒へ効率的に
輸送するために好ましい。

触媒としては、水素または酸素との酸化還元反応を活性化できるものであれば特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、白金の微粒子を用いることが好ましい。白金の微粒子はしばしば活性炭や黒鉛などの粒子状または
10 繊維状のカーボンに担持されて用いられ、好ましく用いられる。また、カーボンに担持された白金をパーフルオロアルキルスルホン酸樹脂のアルコール溶液と共に混合してペースト化したものを、電極材料および／または膜（I I）や
膜（I I I）に塗布し乾燥することにより、電極材料、高分子電解質、および
15 燃料気体の三者が接触する、いわゆる三相界面が効率よく構築されるために好ましく用いられる。具体的な方法としては例えば、J. Electrochem. Soc. : Electrochemical Science and Technology, 1988, 135 (9), 2209 に記載されている方法等の公知の方法を用いることができる。

20

（実施例）

以下、本発明を更に具体的に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

実施例および比較例に示す物性は、下記の評価方法により測定した。

25 [評価方法]

燃料電池特性評価

カーボンに担持された白金触媒をNafion（デュポン社の登録商標）の

低級アルコール溶液（10 wt % 含水）（A l d r i c h 社製）と混合してペースト状とし、電極材料としての多孔質性のカーボン織布に塗布して乾燥し、触媒が固定された電極材料としての集電体を得た。この集電体を膜の両面に重ね合せ、集電体－膜接合体を得た。該接合体の一面に加湿酸素ガス、他面に加湿水素ガスを流し、該接合体を80℃に保ち、その発電特性を測定することによって行った。

接合特性評価

燃料電池特性評価後、集電体－膜接合体を取出し、カーボン織布と膜を剥離させて触媒層がカーボン織布に接合しているか、膜に接合しているかを調べた。

引っ張り試験

日本工業規格（J I S K 7 1 2 7）に準拠して23℃、相対湿度50%下において試験速度10 mm/minで測定した。

15 参考例1 側鎖に超強酸基を有する芳香族高分子の合成

フラスコに、市販のポリ（オキシ－4，4’－ビフェニレンオキシ－4，4’－ジフェニルスルホン）40 g と塩化メチレン500 ml を入れ、これにN－ブロモスクシンイミド37.4 g（210 mmol）を加え、フラスコを0℃に保ち、攪拌しながら濃硫酸65.4 g を30分かけて滴下した。室温で4時間攪拌した後、反応液を氷水に注ぎ、Na₂SO₃ 7.56 g（60 mmol）を加えた。その後、NaOH水溶液を系のpHが10となるまで加えた後、塩化メチレンを減圧留去、ろ過、乾燥を行うことにより、重合体（a）63.1 g を得た。元素分析、¹H-NMR、¹³C-NMR測定を行った結果、得られた重合体（a）のフェニル環にはブロモ基が導入されていることがわかった。重合体（a）中にブロモ基は27重量%導入されていた。N，N－ジメチルアセトアミド（以下DMAcと呼ぶ）を展開溶媒としたGPC測定による分子量の測定結果、数平均分子量はポリスチレン換算で34000であった。

5 フラスコに5-ヨード-オクタフルオロペンチル-3-オキサペンタンスルホニルフルオリド15.01g、水5ml、塩化メチレン5ml、2,6-ルチジン4.80g、テトラn-ブチルアンモニウムフルオリドの1MTHF溶液を0.1ml入れ、室温で4日間反応させた。塩化メチレンで3回抽出し、溶媒を減圧留去した後、THF30ml、炭酸カリウム2.82gを入れて室温で10h攪拌した。固体をろ別し、ろ液を濃縮したところ白色固体が析出した。白色固体をTHF/トルエン混合溶媒より再結晶して白色固体12.3g得た。得られた白色固体は ^{19}F -NMR、元素分析の結果より5-ヨード-オクタフルオロ-3-オキサペンタンスルホン酸カリウム (b) であることが確認された。

15 内部の空気を窒素で置換されたフラスコに重合体 (a) 0.500g、銅粉末0.500g (7.87mmol)、ジメチルスルホキシド10mlを入れ、120℃で2時間攪拌した。次いで120℃に保ったまま (b) 1.00g (2.16mmol) のジメチルスルホキシド10ml溶液を加えた。120℃で40時間反応を行った後に1N-HCl水溶液100mlに加えて重合体を沈殿させた。沈殿したポリマーを乾燥させて側鎖に超強酸基を有する芳香族高分子 (c) を得た。

20 参考例2 スルホン化芳香族高分子の合成

無水塩化第一銅99mgと2-メチルベンズオキサゾール266mgをトルエン1ml中で大気下室温で15分攪拌した。これに2-フェニルフェノール8.5gとトルエン30mlを加え、酸素雰囲気下50℃で5時間攪拌した。反応終了後、塩酸を含むメタノール中に注いでポリマーを析出させ、ろ過、乾燥してポリ(2-フェニルフェニレンエーテル) (以下PE1と呼ぶ) を得た。

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、スミカエクセルPES5003P (住友化学工業製、水酸基末端ポリエーテルスルホン) を3.0g、PE1を0.7

- 5 g、炭酸カリウム0.04 g、DMAc 15 ml およびトルエン3 ml を加え、加熱攪拌してトルエンと水の共沸条件下にて脱水後、トルエンを蒸留除去した。ここに4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン0.05 g を添加し、160℃にて5時間加熱攪拌した。反応液を大量の塩酸酸性メタノールに滴下し、
- 5 得られた沈殿物をろ過回収し、80℃にて減圧乾燥して3.8 g のブロック共重合体を得た。

- 得られたブロック共重合体2 g を98%硫酸20 ml とともに室温下にて攪拌し、均一溶液とした後さらに2時間攪拌を継続した。得られた溶液を大量の氷水中に滴下し、得られた沈殿物をろ過回収した。さらに洗液が中性になるまでイオン交換水によるミキサー洗浄を繰り返した後、40℃にて減圧乾燥して
- 10 スルホン化した芳香族高分子(d)を得た。

参考例3 スルホン化した芳香族高分子とポリエチレン製多孔膜とを複合化してなる高分子電解質膜の製造

- 15 (d) を15質量%の濃度でDMAcに溶解し、ガラス板上に固定したポリエチレン製多孔膜(膜厚15 μ m、空隙率48%、孔径0.05 μ m) 上に塗布した。常圧下で溶媒を乾燥させ、スルホン化した芳香族高分子とポリエチレン製多孔膜の複合膜(e)を得た。膜厚は27 μ mであった。

- 20 実施例1 スピンコーターを用いた積層膜の製造および燃料電池特性試験

- (e) を4 cm四方に切り出し、スピンコーターのガラス板上に固定した。ガラス板を1000 rpmで回転させながら、上記(c)の塩化メチレン/メタノール(15 vol%/85 vol%) 溶液(3 wt%) 2 ml を2秒間かけて回転の中心に滴下してスピコートした。60℃の乾燥機で10分間乾燥
- 25 させた後に残りの面も同様にスピコートし、目的の積層膜(f)を得た。膜厚は28 μ mであった。膜の特性評価結果を表1に示す。燃料電池特性試験結果は電流密度が0.50 (A/cm²) の時のセル電圧を示した。

比較例 1 積層を行わない膜の燃料電池特性試験

(e) の膜の特性評価結果を表 1 に示す。燃料電池特性試験結果は電流密度が $0.50 \text{ (A/cm}^2\text{)}$ の時のセル電圧を示した。

5

膜の特性評価結果

【表 1】

	燃料電池特性評価	接合特性評価
実施例 1	0.58 V	膜とカーボン織布の両方に接合していた。
比較例 1	0.48 V	カーボン織布のみに接合していた。

側鎖に超強酸基を有する芳香族高分子を高分子電解質膜の表層にコートすることにより集電体と電解質膜界面の接合性が改善され、燃料電池の発電特性が向上する。

10

参考例 4 (スルホン化した芳香族高分子膜の製造例)

(d) を 15 質量%の濃度で DMAc に溶解し、ガラス板上に流延塗布し、常圧下で乾燥させることによりスルホン化した芳香族高分子の膜 (g) を得た。膜厚は $27 \mu\text{m}$ であった。

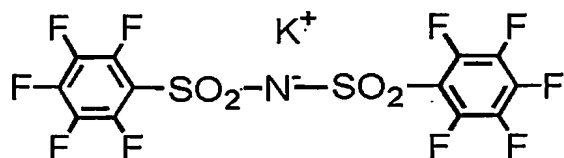
15

参考例 5 (ジスルホニルイミドの製造例)

室温下、塩化アンモニウム水溶液に、ペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリドのアセトン溶液を滴下し、その間水酸化ナトリウム水溶液で $\text{pH} = 7$ に調整した。析出した生成物をろ過し、トルエンから再結晶することにより、ペンタフルオロベンゼンスルホンアミドを得た。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ および IR により構造を確認した。

20

- ペンタフルオロベンゼンスルホンアミドのテトラヒドロフラン溶液に2倍モルのNaHを加え、引き続いて等モルのペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリドをゆっくり添加し、60℃で反応させた。反応マスを濾過した後、濾液を濃縮し、メタノールに溶解させこれにKOHメタノール溶液を加え、目的の
- 5 ジスルホニルイミドのカリウム塩(h)を得た。アセトン-メタノール混合溶媒から再結晶精製した。 ^{19}F -NMR (ppm) : -130、-142、-154



10 参考例6 ((h) とヒドロキノンからなる交互共重合体)

- フラスコに、窒素気流下に(h)を2.58g、ヒドロキノン0.551g、炭酸カリウム0.795g、ジメチルスルホキシド12mlを加え80℃にて19時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を10%塩酸メタノール溶液中に滴下し、得られた沈殿物をろ過回収し、メタノールで洗浄した後、60℃
- 15 にて減圧乾燥した。ジスルホニルイミドポリマー(i)が褐色の固体として3.00g得られた。

実施例2 スピンコーターを用いた積層膜の製造および燃料電池特性試験

- 参考例4の(g)を4cm四方に切り出し、スピンコーターのガラス板上に
- 20 固定した。ガラス板を回転させながら、上記(i)の塩化メチレン/メタノール(15vol%/85vol%)溶液(3wt%)2mlを2秒間かけて回転の中心に滴下してスピコートした。60℃で10分間乾燥させた後に残りの面も同様にスピコートし、目的の積層膜(j)を得た。膜厚は29μmであった。膜の特性評価結果を表2に示す。燃料電池特性試験結果は電流密度が
- 25 0.50(A/cm²)の時のセル電圧を示した。

比較例 2 積層を行わない膜の燃料電池特性試験

(g) の膜の特性評価結果を表 2 に示す。燃料電池特性試験結果は電流密度が $0.50 \text{ (A/cm}^2\text{)}$ の時のセル電圧を示した。

5

表 2

膜の特性評価結果

	燃料電池特性評価	接合特性評価
実施例 2	0.67 V	膜とカーボン織布の両方に接合していた。
比較例 2	0.59 V	カーボン織布のみに接合していた。

主鎖中に前記式 (4) で示される重合単位を有する高分子を高分子電解質膜の表層にコートすることにより集電体と電解質膜界面の接合性が改善され、燃料電池の発電特性が向上する。

参考例 7

フラスコに窒素下で 4, 4'-ジヒドロキシビフェニル 55.9 g (300 mmol)、m-ジブロモベンゼン 66.1 g (280 mmol)、ベンゾフェノン 200 g を入れて 100°C に加熱した。系内は均一であった。さらに炭酸カリウム 44.2 g とトルエン 60 ml を入れて攪拌し、発生した水をトルエンの共沸脱水下で除去し、さらにトルエンを留去した。ここに臭化銅 (I) 143 mg を添加し、フラスコを 200°C に加熱して 6 時間反応させた。反応後、反応液をメタノールに投入し、析出した重合物 (k) を 36 g 得た。収率は 48% であった。

次いで、フラスコに、スミカエクスル PES 5003 P (住友化学工業製、末端水酸基型ポリエーテルスルホン) を 72.0 g、上記 (k) を 24.0 g

入れて、DMA c 480 ml で攪拌溶解させた。さらに炭酸カリウム 2.52 g、デカフルオロビフェニル 4.81 g を加えて 80°C で 4 時間、100°C で 2 時間、110°C で 1 時間反応させた。その後、反応液を大量の塩酸性メタノールに滴下し、メタノールに不溶の沈殿物をろ過回収し、80°C にて減圧乾燥して 96 g のブロック共重合体 (1) を得た。

得られたブロック共重合体(1) 90 gを濃硫酸450 mlに溶解させて60°Cで3日間反応後、反応液を大量の氷水中に滴下し、得られた沈殿物をろ過回収した。さらに洗液が中性になるまでイオン交換水による洗浄を繰り返した後、40°Cにて減圧乾燥してスルホン化した芳香族高分子(m)を得た。

(m) を DMA c に溶解させ 15 wt % 溶液を調製した。ガラス基板上に塗布し、80°C で乾燥させることによってスルホン化した芳香族高分子の膜 (n) を得た。(n) の膜厚は 47 μm であった。DMA c を展開溶媒とした GPC 測定による分子量の測定結果、数平均分子量はポリスチレン換算で 56000 であった。また、得られた高分子の単位重さあたりのスルホン酸基のモル数 (イオン交換容量) は 1.62 meq/g であった。

实施例 3

(n) を 4 c m 四方に切り出し、スピンのコーターのガラス板上に固定した。

20 ガラス板を 1 0 0 0 r p m で回転させながら、N a f i o n の 5 w t % アルコール／水溶液（アルドリッチ社製）を 2 秒間かけて回転の中心に滴下してスピンのコートし、6 0 ° C で乾燥した。同じ面に同様のスピンのコートの操作を 3 回繰り返した。その後に反対側の面も同様にスピンのコートし、目的の積層膜（p）を得た。（p）の膜厚は 5 3 μ m であった。膜の特性評価結果を表 3 に示す。

实施例 4

Nafionの5wt%アルコール／水溶液3gに塩化メチレンを4g添加

して調製した溶液を用い、片側に 8 回スピコートした以外には実施例 1 と同様に操作を行って積層膜 (q) を得た。(q) の膜厚は 55 μm であった。膜の特性評価結果を表 3 に示す。

5 比較例 3

(n) の膜の特性評価結果を表 3 に示す。

比較例 4

Aldrich 社製 Nafion 膜 (膜厚 50 μm) の特性評価結果を表 3 に示す。

表 3

	燃料電池特性評価		接合特性評価
	電流密度が 0.50 A/cm ² の時のセルの電圧	セルの電圧が 0.20 V の時の 電流密度	
実施例 3	0.68 V	1.96 A/cm ²	膜とカーボン織布の両方に接合していた。
実施例 4	0.68 V	1.80 A/cm ²	膜とカーボン織布の両方に接合していた。
比較例 3	0.61 V	1.38 A/cm ²	カーボン織布のみに接合していた。
比較例 4	0.65 V	1.38 A/cm ²	膜とカーボン織布の両方に接合していた。

15 実施例 5、比較例 5

(q) 及び上記と同じ Nafion 膜 (膜厚 50 μm) の引っ張り試験を行った。膜の弾性率および膜の破断点応力を表 4 に示す。

20 表 4

	引っ張り試験結果	
	弾性率 (MP a)	破断点応力 (MP a)
実施例 5	7 2 0	2 6
比較例 5	1 8 6	2 0

- 上記の実施例、比較例から、パーフルオロアルキルスルホン酸高分子膜と非
- 5 パーフルオロアルキルスルホン酸高分子電解質膜とを有する積層膜は、集電体と電解質膜界面の接合性が改善され、燃料電池の発電特性が向上することがわかる。しかも該積層膜はパーフルオロアルキルスルホン酸高分子膜と比較すると、高い弾性率、高い破断点応力を示すなどの優れた機械的特性も有することもわかる。

10

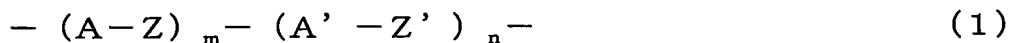
産業上の利用可能性

本発明の積層膜は、発電性能に優れ、また機械的強度の点でも優れた電解質膜となる。

請求の範囲

1. 超強酸基含有芳香族高分子電解質からなる膜（I）と、パーフルオロアルキルスルホン酸高分子電解質および非超強酸高分子電解質からなる群から選
5 ばれる1種からなる膜（I I）、とからなる積層膜。

2. 超強酸基含有芳香族高分子電解質が下記一般式（1）

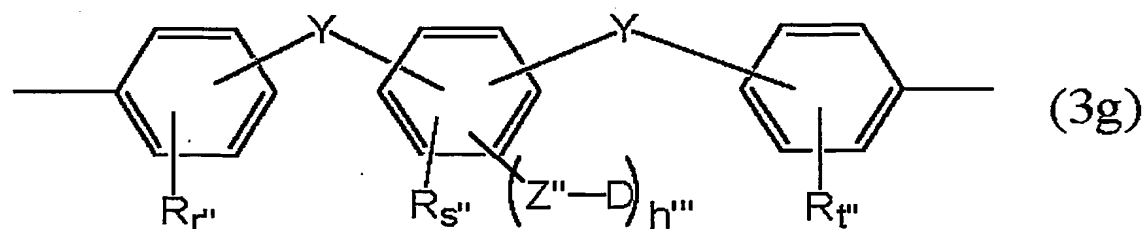
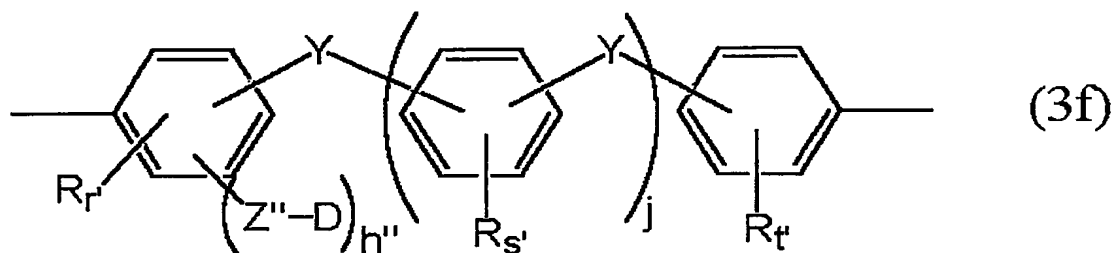
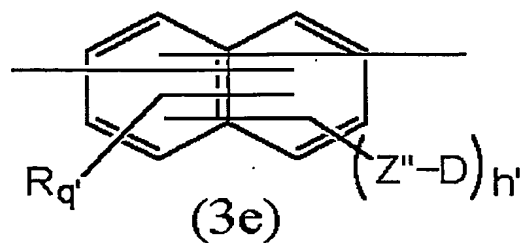
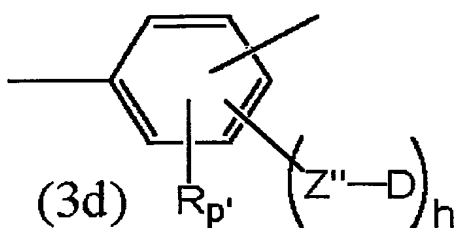
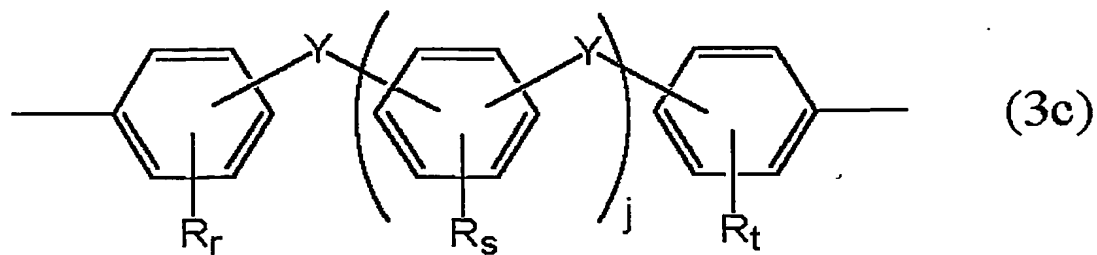
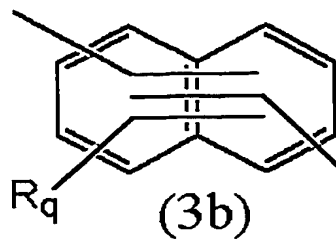
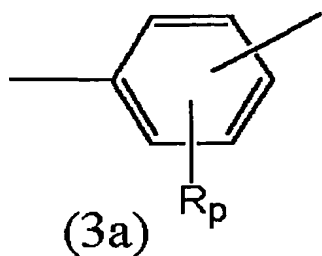


（式中、Aは2価の芳香族基を、A'は超強酸基が置換している2価の芳香族基を表す。Z、Z'はそれぞれ独立に直接結合または2価の基を表わす。m、
10 nは繰返し単位の数を表し、nは10～100000の範囲であり、n個ずつある繰返し単位は同じであっても異なってもよく、mは0～100000の範囲でありm個ずつある繰返し単位は同じであっても異なってもよい。）

で示される請求項1記載の積層膜。

3. Aが下記一般式（3 a）～（3 c）より選ばれる2価の芳香族基、A'

15 が（3 d）～（3 g）より選ばれる2価の芳香族基である請求項2記載の積層膜。

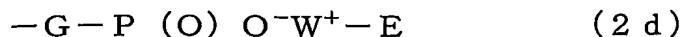
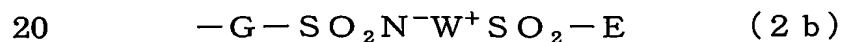


(式中、Rは、水酸基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～12のアラルキル基、アリール基、ハロゲンを表す。p、r、s、tはそれぞれ独立に0～4の、qは0～6の数を表わし、Rが複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。jは0または1の数を表わ

す。Yは直接結合または2価の基を表し、Yが複数ある場合は、これらは同一でも異なっているもよい。Z'およびYは互いに独立に直接結合または2価の基を表わし、Z'が複数ある場合は、それらは同一でも異なっているもよく、Dは、超強酸基を表し、Dが複数ある場合は、それらは同一でも異なっているもよい。h、h'、h''はそれぞれ独立に1~4の、h'は1~6の、(p' + h)、(r' + h'')、(s' + h'')はそれぞれ独立に1~4の、s'、t'、r'、t'はそれぞれ独立に0~4の、(q' + h')は1~6の数を表わし、jは0または1の数を表わす。)

4. Z、Z' およびYが、互いに独立に、直接結合、-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、炭素数1~20のアルキレン基、炭素数1~20のアルキレンジオキシ基から選ばれる基であり、Z'が、直接結合、-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、フッ素で置換されていてもよい炭素数1~20のアルキレン基、フッ素で置換されていてもよい炭素数1~20のアルキレンジオキシ基、フッ素で置換されていてもよい炭素数6~12のアリーレン基、フッ素で置換されていてもよい炭素数6~12のアリーレンオキシ基、フッ素で置換されていてもよい炭素数1~20のアルキレンオキシ基からなる群から選ばれる基である請求項3記載の積層膜。

5. 超強酸基が、下記一般式(2a)~(2d)



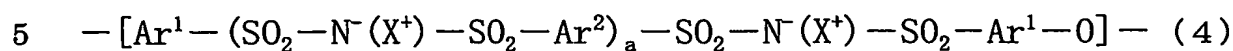
(式中、Gは一部または全部の水素がフッ素置換されたアルキレン基、一部または全部の水素がフッ素で置換されたアラルキレン基、または一部または全部の水素がフッ素で置換されたアリーレン基を表わし、W⁺は陽イオンを表し、Eは一部または全部の水素がフッ素で置換されたアルキル基、一部または全部の水素のフッ素で置換されたアラルキル基、または一部または全部の水素がフ

ッ素で置換されたアリール基を表わす。)

で示される基から選ばれることを特徴とする請求項 2 記載の積層膜。

6. Wが水素イオンである請求項 5 記載の積層膜。

7. 超強酸基含有芳香族高分子電解質が下記式(4)



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ独立に置換基を有していても良い2価の芳香族基を表し、 a は0~3の整数を、 X^+ は、水素イオン、アルカリ金属イオン及びアンモニウムから選ばれるイオンを表す。)

で示される重合単位を有する高分子である請求項 1 記載の積層膜。

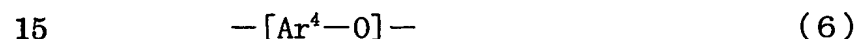
10 8. 超強酸基含有芳香族高分子電解質がその主鎖に、さらに下記式(5)



(式中、 Ar^3 は、置換基を有していても良い2価の芳香族基を表す。)

で示される繰り返し単位を有する高分子である請求項 7 記載の積層膜。

9. 超強酸基含有芳香族高分子電解質がその主鎖に、さらに下記式(6)

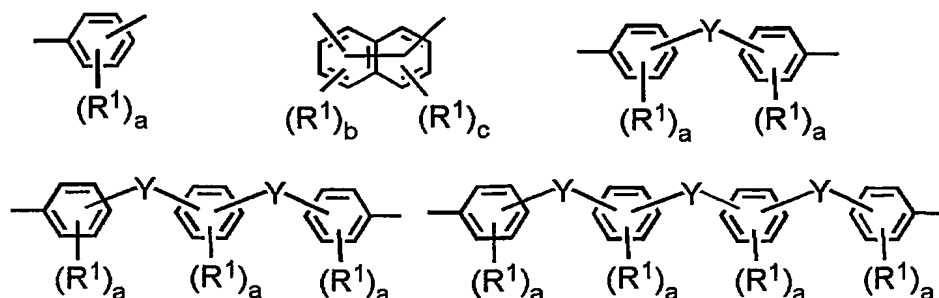


(式中、 Ar^4 は、置換基を有していても良い2価の芳香族基を表す。)

で示される繰り返し単位を有する高分子である請求項 8 記載の積層膜。

10. 置換基を有していても良い2価の芳香族基が、下記芳香族基から選ばれる少なくとも1種の基である請求項 7 記載の積層膜。

20



(式中、 R^1 は、炭素数1~10の炭化水素基、炭素数1~10の炭化水素オキシ基、アセチル基、ベンゾイル基、ニトリル基、スルホン酸基、カルボン酸基、

- ホスホン酸基またはハロゲン原子を表し、 a は 0 ～ 4 の整数であり、 b 、 c は 0 ～ 4 の数であり、 b と c の合計は 0 ～ 6 となる数である。 R^1 が複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。 Y は、直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、または $-C(R^3)_2-$ を表わす。 R^3 は水素原子、炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基または炭素数 1 ～ 10 のハロゲン化炭化水素基を表し、2 個の R^3 は同一でも異なっても良く、環を形成していても良い。 Y が複数ある場合は、これらは同一であっても異なってもよい。)
- 1 1. Ar^1 が、テトラフルオロフェニレンである請求項 7 記載の積層膜。
- 1 2. a が、0 または 1 である請求項 7 記載の積層膜。
- 10 1 3. 超強酸基含有芳香族高分子電解質が式 (4) で示される繰り返し単位と式 (5) で示される繰り返し単位とを有するブロックを少なくとも 1 つ以上含むブロック共重合体である請求項 7 記載の積層膜。
- 1 4. X^+ が水素イオンである請求項 7 記載の積層膜。
- 1 5. 非超強酸高分子電解質が芳香族高分子電解質である請求項 1 記載の積層膜。
- 15 1 6. 膜 (I I) が、少なくとも片面の表層である請求項 1 記載の積層膜。
- 1 7. 積層膜中の膜 (I I) の割合が、0.1 wt % ～ 50 wt % である請求項 1 記載の積層膜。
- 1 8. パーフルオロアルキルスルホン酸高分子電解質からなる膜 (I I I) と、非超強酸高分子電解質からなる膜 (I V)、とからなる積層膜。
- 20 1 9. 非超強酸高分子が炭化水素高分子である請求項 1 8 記載の積層膜。
- 2 0. 炭化水素高分子が芳香族炭化水素高分子である請求項 1 9 記載の積層膜。
- 2 1. 膜 (I I I) が、少なくとも片面の表層である請求項 1 8 記載の積層膜。
- 25 2 2. 積層膜中の膜 (I I I) の割合が、0.1 wt % ～ 50 wt % である請求項 1 8 記載の積層膜。

23. パーフルオロアルキルスルホン酸高分子電解質および非超強酸高分子電解質からなる群から選ばれる 1 種からなる膜 (I I) に、超強酸基含有芳香族高分子の溶液を塗布し、これを乾燥することからなる積層膜の製造方法。

5 24. 非超強酸高分子電解質からなる膜 (I V) に、パーフルオロアルキルスルホン酸高分子の溶液を塗布し、これを乾燥することからなる積層膜の製造方法。

25. パーフルオロアルキルスルホン酸高分子溶液の溶媒がハロゲン溶媒を 1 w t % 以上含有する溶媒である請求項 24 記載の製造方法。

26. 請求項 1 または 18 記載の積層膜からなる燃料電池。

10 27. 集電体として、触媒が担持されたカーボンとパーフルオロアルキルスルホン酸樹脂との混合物を電極材料に固定したものを用いる請求項 26 記載の燃料電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07704

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M8/02, 8/10, H01B5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M8/02, 8/10, H01B5/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-8447 A (JSR Corp.), 11 January, 2002 (11.01.02), Full text (Family: none)	1-4, 16-27 5-15
X A	JP 2000-340031 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 08 December, 2000 (08.12.00), Full text (Family: none)	18, 21-22, 24-27 1-17, 19-20, 23
X A	JP 11-135136 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 21 May. 1999 (21.05.99), Full text (Family: none)	18, 22, 24-27 1-17, 19-21, 23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to
"A" document defining the general state of the art which is not	understand the principle or theory underlying the invention
considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
"E" earlier document but published on or after the international filing	considered novel or cannot be considered to involve an inventive
date	step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
cited to establish the publication date of another citation or other	considered to involve an inventive step when the document is
special reason (as specified)	combined with one or more other such documents, such
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	combination being obvious to a person skilled in the art
means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later	
than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
23 September, 2003 (23.09.03)

Date of mailing of the international search report
14 October, 2003 (14.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07704

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 7-135004 A (Toyota Motor Corp.), 23 May, 1995 (23.05.95), Full text (Family: none)	18, 21-22, 24-27 1-17, 19-20, 23
P, X P, A	JP 2002-298867 A (Honda Motor Co., Ltd.), 11 October, 2002 (11.10.02), Full text (Family: none)	1-6, 15-17, 26-27 7-14, 18-25
A	JP 2000-268834 A (Yugen Kaisha Mirane Corporation), 29 September, 2000 (29.09.00), (Family: none)	1-27
P, A	JP 2003-173799 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 20 June, 2003 (20.06.03), & EP 1248313 A2 & US 2002/187377 A1	7-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07704

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(See extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07704

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

Claims 1-17, 23, and 26-27 relate to a laminated membrane consisting of a membrane made of an aromatic polymer electrolyte having superstrong acid groups and a membrane made of one member selected from the group consisting of perfluoroalkylsulfonic acid polymer electrolytes and non-superstrong acid polymer electrolytes, while claims 18-22 and 24-25 relate to a laminated membrane consisting of a membrane made of a perfluoroalkylsulfonic acid polymer electrolyte and a membrane made of a non-superstrong acid polymer electrolyte. Thus, it is apparent that a group of claims 1-17, 23, and 26-27 and a group of claims 18-22 and 24-25 are different in technical feature.

As described above, the claim of the invention includes two inventions, i.e., a group of claims 1-17, 23, and 26-27 and a group of claims 18-22 and 24-25.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ H01M8/02, 8/10, H01B5/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ H01M8/02, 8/10, H01B5/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2002-8447 A (ジェイエスアール株式会社) 2002.01.11, 全文 (ファミリーなし)	1-4, 16-27 5-15
X A	JP 2000-340031 A (旭化成工業株式会社) 2000.12.08, 全文 (ファミリーなし)	18, 21-22, 24- 27 1-17, 19-20, 23

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.09.03

国際調査報告の発送日

14.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一

4X

9062

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 11-135136 A (旭硝子株式会社) 1999. 05. 21, 全文 (ファミリーなし)	18, 22, 24-27 1-17, 19-21, 23
X A	JP 7-135004 A (トヨタ自動車株式会社) 1995. 05. 23, 全文 (ファミリーなし)	18, 21-22, 24- 27 1-17, 19-20, 23
P, X P, A A	JP 2002-298867 A (本田技研工業株式会社) 2002. 10. 11, 全文 (ファミリーなし) JP 2000-268834 A (有限会社ミレーヌコーポレー ション) 2000. 09. 29 (ファミリーなし)	1-6, 15-17, 26 -27 7-14, 18-25 1-27
P, A	JP 2003-173799 A (住友化学工業株式会社) 2003. 06. 20&EP 1248313 A2 &US 2002/187377 A1	7-14

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲1-17, 23, 26-27は、超強酸基含有芳香族高分子電解質からなる膜と、パーフルオロアルキルスルホン酸高分子電解質および非超強酸高分子電解質からなる群から選ばれる1種からなる膜とからなる積層膜に関するものであるのに対し、請求の範囲18-22, 24-25は、パーフルオロアルキルスルホン酸高分子電解質からなる膜と、非超強酸高分子電解質からなる膜とからなる積層膜に関するものであるが、請求の範囲1-17, 23, 26-27と請求の範囲18-22, 24-25の技術的特徴が異なることは明らかである。

従って、この国際出願の請求の範囲には、1-17, 23, 26-27と18-22, 24-25に区分される2個の発明が記載されている。